

## LOW FUSING POINT GLASS

**Publication number:** JP2002012442 (A)

**Publication date:** 2002-01-15

**Inventor(s):** DOUYA YASUKO; USUI HIROSHI; FUJIMINE SATORU; YAMANAKA KAZUHIKO;  
MANABE TSUNEO

**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD

**Classification:**

- international: **C03C3/066; C03C3/062; C03C3/16; C03C3/17; C03C3/19; C03C8/24; C03C3/062;  
C03C3/12; C03C8/00;** (IPC1-7): C03C3/066; C03C3/062; C03C3/16; C03C3/17;  
C03C3/19; C03C8/24

- European:

**Application number:** JP20000189611 20000623

**Priority number(s):** JP20000189611 20000623

Abstract of **JP 2002012442 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide low fusing point glass suitable for photosensitive paste.

SOLUTION: This low fusing point glass has a softening point Ts of 580 deg.C or less, a mean coefficient of linear expansion of  $100 \times 10^{-7}$ /deg.C or less at a temperature of 50-250 deg.C, a refractive index of 1.57 or less, and a mass change rat of 0.5% or less when soaked in water at 80 deg.C for 24 hours.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-12442

(P2002-12442A)

(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース\*(参考)

C 0 3 C 3/066  
3/062  
3/16  
3/17  
3/19

C 0 3 C 3/066  
3/062  
3/16  
3/17  
3/19

4 G 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-189611(P2000-189611)

(22) 出願日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 堂谷 康子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 白井 寛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 藤峰 哲

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低融点ガラス

(57) 【要約】

【課題】感光性ペーストに好適な低融点ガラスの提供。

【解決手段】軟化点 $T_g$ が $580^{\circ}\text{C}$ 以下、 $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ における平均線膨張係数が $100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、屈折率が1.57以下、かつ、 $80^{\circ}\text{C}$ の水に24時間浸漬したときの質量変化率が0.5%以下である低融点ガラス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】軟化点 $T_g$ が $580^{\circ}\text{C}$ 以下、 $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ における平均線膨張係数が $100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、屈折率が1.57以下、かつ、 $80^{\circ}\text{C}$ の水に24時間浸漬したときの質量変化率が0.5%以下である低融点ガラス。

【請求項2】結晶化温度を $T_c$ として、 $(T_c-T_g)$ が $20^{\circ}\text{C}$ 以上である請求項1に記載の低融点ガラス。

【請求項3】ガラス転移点が $460^{\circ}\text{C}$ 以下である請求項1または2に記載の低融点ガラス。

【請求項4】ハロゲン元素を実質的に含有しない請求項1、2または3に記載の低融点ガラス。

【請求項5】下記酸化物基準のモル%表示で、実質的に、

$\text{P}_2\text{O}_5$	25~45%、
$\text{ZnO}$	10~45%、
$\text{SnO}$	0~35%、
$\text{Li}_2\text{O}$	0~9%、
$\text{Na}_2\text{O}$	0~9%、
$\text{K}_2\text{O}$	0~9%、
$\text{B}_2\text{O}_3$	0~20%、
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0~15%、
$\text{MgO}$	0~20%、
$\text{CaO}$	0~20%、
$\text{SrO}$	0~20%、
$\text{BaO}$	0~20%、
$\text{SiO}_2$	0~15%、
$\text{In}_2\text{O}_3$	0~10%、

からなり、 $\text{SnO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ が1~40%かつ $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ が10%未満である請求項1~4のいずれかに記載の低融点ガラス。

【請求項6】下記酸化物基準のモル%表示で、実質的に、

$\text{B}_2\text{O}_3$	10~40%、
$\text{SiO}_2$	5~40%、
$\text{ZnO}$	15~45%、
$\text{SnO}$	0.1~3%、
$\text{Li}_2\text{O}$	0~15%、
$\text{Na}_2\text{O}$	0~10%、
$\text{K}_2\text{O}$	0~5%、
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1~10%、
$\text{MgO}$	0~20%、
$\text{CaO}$	0~20%、
$\text{SrO}$	0~10%、
$\text{BaO}$	0~10%、
$\text{TiO}_2$	0~1.5%、
$\text{ZrO}_2$	0~1.5%、

からなり、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ が5~20%である請求項1~4のいずれかに記載の低融点ガラス。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂粉末と混合して使用されるガラス粉末に好適な低融点ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、大型の薄型平板型カラー表示装置としてプラズマディスプレイパネル(PDP)が注目を集めている。PDPのパネル構造の特徴のひとつに画素を区切る隔壁がある。隔壁の幅はたとえば $80\mu\text{m}$ 、高さはたとえば $150\mu\text{m}$ であり、この隔壁は画面全域に等間隔で形成される。

【0003】この隔壁を形成する方法として、感光性樹脂粉末、ガラス粉末等からなる感光性ペーストを用いるフォトリソグラフィ法が知られている。すなわち、感光性ペーストをガラス基板に塗布し、露光後現像し、焼成して隔壁が形成される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような感光性ペーストに使用されるガラス粉末には、近年、次のような条件を満足することが求められている。

(1)軟化点 $T_g$ が $580^{\circ}\text{C}$ 以下であること。 $580^{\circ}\text{C}$ 超では焼成温度が高くなりすぎ、PDP隔壁形成等に用いることが困難になるからである。

(2) $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ における平均線膨張係数 $\alpha$ が $100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であること。 $\alpha$ が $100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 超では、たとえば、PDP隔壁形成等においてガラス基板との膨張係数マッチングが困難になるからである。

【0005】(3)屈折率 $n$ が1.57以下であること。感光性ペーストに使用される感光性樹脂の屈折率 $n'$ は典型的には1.50であり、 $n$ が1.57超では $n'$ との差が大きくなりすぎ、その結果感光性ペースト塗布層内における光の散乱が大きくなって加工精度が低下するからである。

【0006】(4)平均粒径 $D$ が $5\mu\text{m}$ 以下のガラス粉末が容易に得られること。 $5\mu\text{m}$ 超ではフォトリソグラフィ法による加工精度が低下しすぎるからである。好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下である。

(5)ガラス粉末を焼成して得られる焼成体の表面に気泡、孔等(以下気泡等という。)が存在しない、または存在してもその数が少ないこと。気泡等が焼成体表面に存在するとフォトリソグラフィ法による加工精度が低下しすぎるからである。

【0007】従来知られているガラス粉末のなかには、上記5条件のすべてを満足するものはなかった。本発明は、以上の課題を解決する低融点ガラスの提供を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、軟化点 $T_g$ が $580^{\circ}\text{C}$ 以下、 $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ における平均線膨張係数が $100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、屈折率が1.57以下、か

つ、80℃の水に24時間浸漬したときの質量変化率が0.5%以下である低融点ガラスである。本発明者は、前記条件(4)、(5)を満足させるためにはガラス粉末の耐水性を向上させればよいことを見出し、本発明に至った。すなわち、Dが5μm以下のガラス粉末を容易に得られか否かは該ガラスの耐水性に影響されることを見出した。耐水性の低いガラスを粉砕してDが5μm以下のガラス粉末にする場合、ガラス粉末表面に吸着する水分が多いためにガラス粉末の凝集が起りやすくなり、粉砕工程の収率が低下すると考えられる。

【0009】また、耐水性の低いガラス粉末を焼成すると、ガラス粉末表面に吸着している水分は焼成時の昇温途中、たとえば300～400℃で気体となる。この温度域では、軟化点の低いガラス粉末の場合焼結が始まっており前記気体は焼成体から逸出できなくなる、その結果気泡等が焼成体表面に多くなると考えられる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の低融点ガラス(以下単に本発明のガラスという。)は通常、粉末化されて使用される。本発明のガラスを粉末化して得られるガラス粉末(以下本発明のガラス粉末という。)は感光性ペーストに好適である。ここでいう感光性ペーストは感光性樹脂、ガラス粉末および有機溶剤を必須成分として含有し、必要に応じて、バインダ、光重合開始剤、増感剤等を含有してもよい。本発明のガラス粉末を含有する感光性ペーストは、PDP、蛍光表示管(VFD)等の隔壁の形成に好適である。

【0011】本発明のガラスの軟化点 $T_g$ は580℃以下である。580℃超では、焼成温度が高くなりすぎ、PDP隔壁形成等に用いることが困難になる。好ましくは570℃以下、より好ましくは560℃以下、特に好ましくは550℃以下である。また、 $T_g$ は450℃以上であることが好ましい。

【0012】本発明のガラスのガラス転移点 $T_g$ は460℃以下であることが好ましい。460℃超では、ガラス粉末を焼成して得られる焼成体が焼結不足となるおそれがある。より好ましくは450℃以下、特に好ましくは430℃以下、最も好ましくは420℃以下である。また、 $T_g$ は300℃以上であることが好ましい。

【0013】本発明のガラスの結晶化温度を $T_c$ として、 $(T_c - T_g)$ が20℃以上であることが好ましい。 $(T_c - T_g)$ が20℃未満では、焼成時における流動性が結晶析出のために低下し、焼成体の焼結性が低下するおそれがある。より好ましくは50℃以上、特に好ましくは90℃以上である。なお、ここでいう結晶化温度 $T_c$ は、800℃までの示差熱分析(DTA)によって得られる結晶化ピークに対応する温度である。前記結晶化ピークが認められない場合は、 $T_c = \infty$ とする。

【0014】本発明のガラスの50～250℃における平均線膨張係数 $\alpha$ は $1.00 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。1

$0.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 超では、PDP隔壁形成等においてガラス基板との膨張係数マッチングが困難になる。好ましくは $9.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $9.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。また、 $\alpha$ は $6.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。

【0015】本発明のガラスの屈折率 $n$ は1.57以下である。1.57超では、 $n$ と感光性樹脂の屈折率 $n'$ との差が大きくなりすぎ、露光時における感光性ペースト塗布層内における光の散乱が大きくなって加工精度が低下する。好ましくは1.56以下、より好ましくは1.55以下、さらに好ましくは1.54以下、特に好ましくは1.53以下、最も好ましくは1.52以下である。なお、ここでいう屈折率 $n$ は波長589nmの光に対する屈折率である。

【0016】本発明のガラスは耐水性に優れ、これを80℃の水に24時間浸漬したときの質量変化率 $\Delta W$ は0.5%以下である。0.5%超では、平均粒径Dが5μm以下のガラス粉末を容易には得られなくなる、すなわち粉砕工程の収率が低下する、または、焼成体の表面に気泡等が多くなる。 $\Delta W$ は、好ましくは0.3%以下、より好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.03%以下である。 $\Delta W$ が0.1%以下であれば、Dが3μm以下のガラス粉末もより容易に得ることができるようになる。

【0017】 $\Delta W$ は次のようにして求められる。すなわち、直径5mm、長さ20mmのガラスを80℃の水20mlに24時間浸漬し、浸漬前後の該ガラスの質量の差を浸漬前の該ガラスの質量で除したものを $\Delta W$ とする。

【0018】本発明のガラスはハロゲン元素を実質的に含有しないことが好ましい。ハロゲン元素を含有すると、PDP、VFD等の熱処理工程においてこのハロゲン元素が気体となって焼成体から逸出し、蛍光体と反応して該蛍光体を劣化させるおそれがある、または、VFDのフィラメントに付着してエミッション低下を起こすおそれがある。

【0019】本発明のガラスは白濁していないことが好ましい。白濁していると、フォトリソグラフィ法の適用が困難になるおそれがある。

【0020】本発明のガラスは、下記酸化物基準のモル%表示で、実質的に、

$\text{P}_2\text{O}_5$	25～45%
$\text{ZnO}$	10～45%
$\text{SnO}$	0～35%
$\text{Li}_2\text{O}$	0～9%
$\text{Na}_2\text{O}$	0～9%
$\text{K}_2\text{O}$	0～9%
$\text{B}_2\text{O}_3$	0～20%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0～15%
$\text{MgO}$	0～20%

CaO	0~20%、
SrO	0~20%、
BaO	0~20%、
SiO <sub>2</sub>	0~15%、
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~10%、

からなり、SnO+Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが1~40%かつLi<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが10%未満であることが好ましい。

【0021】この好ましい態様のガラスAについて、モル%を単に%と記して以下に説明する。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はネットワークフォーマであり必須である。25%未満ではガラス化が困難になる。好ましくは26%以上、より好ましくは27%以上、特に好ましくは28%以上である。45%超では化学的耐久性、特に耐水性が低下する。好ましくは40%以下、より好ましくは37%以下、特に好ましくは34%以下である。

【0022】ZnOは、T<sub>g</sub>を低下させる効果、化学的耐久性、特に耐水性を向上させる効果等を有し、必須である。10%未満では前記効果が小さい。好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上、特に好ましくは25%以上である。45%超では、焼成時に結晶化しやすくなる、またはnが高くなる。好ましくは35%以下、より好ましくは32%以下である。

【0023】SnO、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>OはT<sub>g</sub>を低下させる効果を有し、これら4成分のうち1種以上を含有しなければならない。これら4成分の含有量の合計SnO+Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが1%未満では、前記効果が小さい。好ましくは2%以上、より好ましくは3%以上、特に好ましくは7%以上である。40%超では耐水性が低下する。好ましくは35%以下である。

【0024】SnOは、T<sub>g</sub>を低下させる効果の他に、耐水性を向上させる効果を有し、35%まで含有してもよい。35%超ではnが高くなる。好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下である。SnOを含有する場合、その含有量は0.5%以上であることが好ましい。より好ましくは3%以上、特に好ましくは7%以上である。

【0025】Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>OおよびK<sub>2</sub>Oはいずれも、T<sub>g</sub>を低下させる効果の他に、nを低下させる効果を有し、これら3成分の含有量の合計Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが10%未満の範囲で含有してもよい。10%以上では、αが大きくなる、または、焼成時にアルカリ金属含有気体が多く発生する。該気体は凝縮して、PDPの画素を形成するセルの絶縁性を低下させる、または、該セル内の蛍光体またはフィラメントを劣化させる。好ましくは9%以下、より好ましくは8%以下である。

【0026】Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>OまたはK<sub>2</sub>Oを含有する場合、それぞれの含有量は9%以下である。好ましくは

それぞれ8%以下、より好ましくはそれぞれ7%以下である。

【0027】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は必須ではないが、ガラスを安定化するために、20%まで含有してもよい。20%超では化学的耐久性、特に耐水性が低下する、またはガラスがかえって不安定になる。好ましくは18%以下、より好ましくは15%以下、特に好ましくは10%以下、最も好ましくは5%以下である。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する場合、その含有量は0.5%以上であることが好ましい。より好ましくは1%以上である。

【0028】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は必須ではないが、化学的耐久性、特に耐水性を高くするために、またはnを低下させるために、15%まで含有してもよい。15%超ではT<sub>g</sub>が高くなる。好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する場合、その含有量は0.5%以上であることが好ましい。

【0029】MgOおよびCaOはいずれも必須ではないが、ガラスを安定化するために、またはnを低下させるために、それぞれ20%まで含有してもよい。20%超では失透しやすくなる、またはT<sub>g</sub>が高くなる。好ましくはそれぞれ18%以下、より好ましくは15%以下である。

【0030】SrOおよびBaOはいずれも必須ではないが、ガラスを安定化するために、それぞれ20%まで含有してもよい。20%超ではnまたはT<sub>g</sub>が高くなる。好ましくはそれぞれ10%以下、より好ましくはそれぞれ8%以下である。

【0031】MgO、CaO、SrOおよびBaOのうちの2種以上を含有する場合、これらの含有量の合計は20%以下であることが好ましい。20%超では、焼成時に結晶化しやすくなる、またはT<sub>g</sub>が高くなる。好ましくは15%以下である。

【0032】SiO<sub>2</sub>は必須ではないが、化学的耐久性を高くするために、またはnを低下させるために15%まで含有してもよい。15%超では、ガラスが不安定になる、またはT<sub>g</sub>が高くなる。好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。

【0033】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>を含有する場合、その含有量の合計は10%以下であることが好ましい。10%超では、ガラスが不安定になる、T<sub>g</sub>が高くなる、または焼成時に結晶化しやすくなるおそれがある。

【0034】In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は必須ではないが、化学的耐久性を高くするために10%まで含有してもよい。10%超では、T<sub>g</sub>またはnが高くなる。好ましくは8%以下、より好ましくは5%以下である。

【0035】前記ガラスAは実質的に上記成分からなるが、これ以外の成分を合計で10モル%までの範囲で、より好ましくは5モル%までの範囲で含有してもよい。このような成分として、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、CuO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>O、

$\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ が例示される。

【0036】また、他の好ましい態様として、下記酸化物基準のモル％表示で、実質的に、

$\text{B}_2\text{O}_3$	10～40％、
$\text{SiO}_2$	5～40％、
$\text{ZnO}$	15～45％、
$\text{SnO}$	0.1～3％、
$\text{Li}_2\text{O}$	0～15％、
$\text{Na}_2\text{O}$	0～10％、
$\text{K}_2\text{O}$	0～5％、
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1～10％、
$\text{MgO}$	0～20％、
$\text{CaO}$	0～20％、
$\text{SrO}$	0～10％、
$\text{BaO}$	0～10％、
$\text{TiO}_2$	0～1.5％、
$\text{ZrO}_2$	0～1.5％、

からなり、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ が5～20％であるガラスBが挙げられる。

【0037】この好ましい態様のガラスBについて、モル％を単に％と記して以下に説明する。 $\text{B}_2\text{O}_3$ はネットワークフォーマであり必須である。10％未満ではガラス化が困難になる。好ましくは15％以上である。40％超では化学的耐久性、特に耐水性が低下する、または、焼成時にアルカリ金属ホウ酸塩等のホウ酸塩の気体が多く発生する。該気体は凝縮して、PDPの画素を形成するセルの絶縁性を低下させる、または、該セル内の蛍光体またはフィラメントを劣化させる。好ましくは35％以下である。

【0038】 $\text{SiO}_2$ はネットワークフォーマであり、またnを低下させる効果を有し、必須である。5％未満ではガラス化が困難になる。好ましくは10％以上、より好ましくは15％以上である。40％超では $T_g$ が高くなる。好ましくは35％以下、より好ましくは30％以下である。

【0039】 $\text{ZnO}$ は、ガラスを安定化させる効果、 $T_g$ を低下させる効果、化学的耐久性、特に耐水性を向上させる効果を有し、必須である。15％未満では前記効果が小さい。好ましくは23％以上、より好ましくは24％以上、特に好ましくは25％以上である。45％超では、かえってガラスが不安定になる。好ましくは42％以下、より好ましくは40％以下である。

【0040】 $\text{SnO}$ は耐水性を向上させる効果を有し、必須である。0.1％未満では前記効果が小さい。好ましくは0.3％以上である。3％超では $T_g$ またはnが高くなる。好ましくは2.5％以下、より好ましくは1.5％以下である。

【0041】 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ は、 $T_g$ またはnを低下させる効果を有し、これら3成分のうち1種

以上を含有しなければならない。これら3成分の含有量の合計 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ が5％未満では前記効果が小さい。好ましくは10％以上、より好ましくは12％以上、特に好ましくは14％以上である。20％超では、化学的耐久性が低下する、または、焼成時にアルカリ金属含有気体が多く発生する。該気体は凝縮して、PDPの画素を形成するセルの絶縁性を低下させる、または、該セル内の蛍光体またはフィラメントを劣化させる。好ましくは18％以下、より好ましくは17％以下である。

【0042】 $\text{Li}_2\text{O}$ は15％まで含有してもよい。 $\text{Na}_2\text{O}$ は10％まで含有してもよい。好ましくは9％以下である。 $\text{K}_2\text{O}$ は5％まで含有してもよい。好ましくは3％以下である。

【0043】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、化学的耐久性、特に耐水性を高くする効果、nを低下させる効果等を有し、必須である。0.1％未満では前記効果が小さい。好ましくは0.5％以上、より好ましくは1％以上である。10％超では $T_g$ が高くなる。好ましくは8％以下、より好ましくは5％以下である。

【0044】 $\text{MgO}$ および $\text{CaO}$ はいずれも必須ではないが、ガラスを安定化させるために、またはnを低下させるために、それぞれ20％まで含有してもよい。20％超では $T_g$ が高くなる。好ましくはそれぞれ15％以下、より好ましくはそれぞれ10％以下である。

【0045】 $\text{SrO}$ および $\text{BaO}$ はいずれも必須ではないが、ガラスを安定化させるために、または $T_g$ を低下させるために、それぞれ10％まで含有してもよい。10％超ではnが高くなる。

【0046】ガラスを安定化させるために、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ および $\text{BaO}$ のうちの1種以上を含有し、これらの含有量の合計は0.1％以上であることが好ましい。より好ましくは1％以上である。

【0047】 $\text{TiO}_2$ および $\text{ZrO}_2$ はいずれも必須ではないが、 $\alpha$ を低下させるために、それぞれ1.5％まで含有してもよい。1.5％超ではガラスが不安定になる。好ましくは1％以下である。ガラスをより安定化させたい場合は、これらを実質的に含有しないことが好ましい。

【0048】前記ガラスBは実質的に上記成分からなるが、これ以外の成分を合計で10モル％までの範囲で、より好ましくは5モル％までの範囲で含有してもよい。このような成分として、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が例示される。

【0049】

【実施例】表1の $\text{P}_2\text{O}_5\sim\text{ZrO}_2$ の欄および表2の $\text{B}_2\text{O}_3\sim\text{ZrO}_2$ の欄にモル％表示で示した組成となるように原料を調合、混合し溶解した。なお、 $\text{SnO}$ の原料として、例1～7については酸化第一スズを、例9～12

については酸化第二スズをそれぞれ使用した。また、前記溶解は、例1～7についてはふた付き石英のつぼを用いて1100℃に30分保持して、例8～16については白金のつぼを用いて1300℃に30分保持して、それぞれ行った。

【0050】次いで、熔融ガラスの一部をステンレス鋼製ローラに流し込んでフレーク化し、得られたフレーク状のガラスをアルミナ製ボールミルで105分間粉砕してガラス粉末とした。また、残りの熔融ガラスをステンレス鋼製板の上に流し出し、徐冷してガラス塊とした。例1～6、例9～12は実施例、例7、例8、例13～16は比較例である。得られたガラス粉末のガラス転移点 $T_g$ （単位：℃）、軟化点 $T_s$ （単位：℃）、結晶化温度 $T_c$ （単位：℃）を、昇温速度10℃/分で800℃まで加熱する示差熱分析によって測定した。

【0051】また、前記ガラス塊を加工して、直径5mm、長さ20mmの円柱サンプルとし、示差熱膨張測定を行った。得られた示差熱膨張曲線から、50～250℃における平均線膨張係数 $\alpha$ （単位：10<sup>-7</sup>/℃）および屈伏点 $T_f$ （単位：℃）を求めた。

【0052】また、同様にして作製した直径5mm、長さ20mmの円柱サンプルを用いて $\Delta W$ （単位：%）を測定した。

【0053】また、前記ガラス塊を加工して、5mm×20mm×25mmの直方体サンプルとし、この表面を鏡面研磨してVブロック法を用いて $n$ を測定した。なお、例16のガラスは白濁しており、 $n$ は測定できなかった。また、例15のガラスの $n$ は測定できたが、やや白濁していた。これら白濁は、失透によるものと考えら

れる。

【0054】さらに、 $D$ が5 $\mu$ m以下のガラス粉末が容易に得られるか否か、また前記ガラス粉末を焼成して得られる焼成体の表面に気泡等が存在するか否かを、例1～6、例8～12、例15について、次のようにして調べた。すなわち、先に述べた方法と同様にしてフレーク状のガラスを105分間粉砕して約1kgのガラス粉末（平均粒径 $\approx$ 15 $\mu$ m）を作製した。このガラス粉末をさらに、粉体衝突式粉砕装置（ジェットミル）を用いて1kg/時間の条件で粉砕した。ジェットミルから取り出したガラス粉末の平均粒径 $D$ （単位： $\mu$ m）をレーザー一回折式粒度分布計により測定した。

【0055】また、ジェットミルから取り出したガラス粉末の重量をジェットミルに投入したガラス粉末の重量で除して収率（単位：%）を求めた。なお、収率低下は、ガラス粉末のジェットミル内壁への付着等によるものと考えられる。 $D$ および収率を表に示す。収率は60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。この収率が60%以上であれば、ガラス粉末が容易に得られると考えてよい。

【0056】一方、前記ジェットミルから取り出したガラス粉末3gを直径13mmの円柱状にプレス成形し、得られた成形体を表に示す焼成温度 $T_b$ （単位：℃）で10分間焼成した。得られた焼成体の表面に気泡等が認められなかったものを○、気泡等が認められたものを×として表の外観の欄に示した。

【0057】

【表1】

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
$P_2O_5$	33	33	33	33	33	30	32.2	46
ZnO	31	31	29	33	29	50	39.7	43
SnO	12	20	25	20	30	20	5.5	0
$Li_2O$	0	0	0	0	0	0	7.2	0
$Na_2O$	4	0	0	0	0	0	8.2	0
$K_2O$	4	0	0	0	0	0	5.1	0
$B_2O_3$	3	3	0	5	0	0	0	0
$Al_2O_3$	3	3	2	3	2	0	1.7	3
MgO	10	0	0	0	0	0	0	4
CaO	0	10	10	6	6	0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	3
$SiO_2$	0	0	0	0	0	0	0.3	1
$In_2O_3$	0	0	1	0	0	0	0	0
$ZrO_2$	0	0	0	0	0	0	0.1	0
$T_G$	407	408	371	413	371	352	309	399
$T_S$	577	541	521	546	495	471	450	555
$T_C$	654	662	643	655	673	512	$\infty$	$\infty$
$T_D$	468	445	428	404	412	385	350	459
n	1.513	1.536	1.542	1.518	1.554	1.645	1.518	1.523
$\alpha$	90	80	84	73	83	87	127	75
$\Delta W$	0.02	<0.01	<0.29	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	40.6
D	3	3	3	3	3	3	—	3
収率	70	75	60	70	70	70	—	40
$T_B$	580	560	560	560	560	560	—	560
外觀	○	○	○	○	○	○	—	×

【0058】

【表2】

	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14	例 15	例 16
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.4	31	23.8	33.4	30.7	40.7	31.6	22.8
SiO <sub>2</sub>	22.8	23	17	14.8	24.4	23.3	20.8	32.4
ZnO	25.2	25	38.2	31.2	1.8	0	22.1	26.1
SnO	0.5	1	0.5	0.5	0	0	0	0
Li <sub>2</sub> O	7	7	3.4	6	15.0	19.3	4.8	3.2
Na <sub>2</sub> O	8	8	3.5	10	0	0	10.6	0
K <sub>2</sub> O	1.5	0	3.5	0	0	0	0	8.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	3	1.4	2.5	12.4	13.2	2.2	3.0
MgO	0	2	2.2	0	9.1	0.8	0	0
CaO	2.1	0	2.1	1.6	4.9	0.8	5.2	0
SrO	0	0	2.2	0	0	0.9	0	0
BaO	0	0	2.2	0	1.7	1.0	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	1.1	0
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	1.6	4.1
T <sub>G</sub>	448	458	457	442	498	486	455	482
T <sub>S</sub>	553	557	562	540	624	612	583	645
T <sub>C</sub>	∞	∞	550	640	∞	∞	∞	∞
T <sub>D</sub>	507	516	513	499	553	538	508	564
n	1.513	1.517	1.558	1.537	1.554	1.530	1.524	-
α	86	74	74	88	71	68	81	79
ΔW	0.01	<0.01	0.01	0.02	0.09	1.11	0.91	0.77
D	3'	3	3	2	—	—	3	-
収率	70	75	70	70	—	—	55	-
T <sub>B</sub>	580	580	580	580	—	—	580	-
外観	○	○	○	○	—	—	×	-

【0059】

【発明の効果】本発明のガラスを用いることにより、フォトリソグラフィ法による加工精度が優れた感光性ペー

ストが得られる。また、粉碎収率に優れる低融点ガラスが得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C03C 8/24

識別記号

FI

C03C 8/24

(参考)

(72)発明者 山中 一彦

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(72)発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB01 BB09  
CC10 DA01 DA02 DA03 DA04  
DA05 DB01 DB02 DB03 DB04  
DC01 DC02 DC03 DC04 DC05  
DD04 DD05 DE04 DE05 DF01  
EA01 EA02 EA03 EA10 EB01  
EB02 EB03 EC01 EC02 EC03  
ED01 ED02 ED03 ED04 EE01  
EE02 EE03 EE04 EF01 EF02  
EF03 EF04 EG01 EG02 EG03  
EG04 FA01 FA10 FB01 FB02  
FB03 FC01 FC02 FC03 FD01  
FE01 FE02 FE03 FE04 FE05  
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01  
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01  
GD01 GE01 HH01 HH03 HH05  
HH06 HH07 HH09 HH11 HH13  
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03  
JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03  
KK05 KK07 KK10 MM07 MM10  
NN26 NN32 NN34 PP13 PP14